

## Модифицированные алюмосиликатные отходы для строительных керамических материалов

Юрьев И.Ю.<sup>†</sup>, Скрипникова Н.К.

<sup>†</sup>yiwork@mail.ru

<sup>†</sup>Томский государственный архитектурно-строительный университет, пл. Соляная 2, 634003 Томск

## Modified aluminosilicate wastes for ceramic building materials

Yuriev I.Y., Skripnikova N.K.

Tomsk State University of Architecture and Building, Solyanaya Sq. 2, 634003 Tomsk

Установлено, что одним из методов модифицирования алюмосиликатных отходов является помол. Определены оптимальные режимы помола в условиях лаборатории. Проведены физико-химические исследования модифицированной золы методами РФА, ДТА и микроскопии. Показано, что модифицированные золы ТЭС при использовании их в производстве керамического кирпича, положительно влияют на технологические характеристики сырца, а также готовых изделий.

**Ключевые слова:** керамический кирпич, зола ТЭС, модифицирование.

It is known that grinding is one of the methods of aluminosilicate wastes modification. The optimal modes of grinding under laboratory conditions were defined. Physical and chemical studies of the modified ash were conducted using X-ray phase analysis, DTA, and microscopy. It is shown that the modified ashes of thermal stations when used in the production of ceramic brick affect positively the performance properties of green brick and finished products.

**Keywords:** ceramic brick, ash, modification.

Стремительные темпы развития промышленного и гражданского строительства сопровождаются увеличением объемов производства строительных материалов и изделий различного назначения и номенклатуры. Одно из ведущих мест на рынке строительных материалов занимает керамическая промышленность. Главной проблемой для отрасли является обеспечение предприятий высококачественным сырьем, которое невосполнимо истощается. В производство керамического кирпича вовлекается все больше низкосортного сырья, использование которого без корректирующих добавок не позволяет получать изделия с требуемыми характеристиками. Одной из таких добавок могут являться золы, получаемые при сжигании угля на тепловых электростанциях [1]. Известно, что химический и гранулометрический состав золошлаковых отходов (ЗШО), полученных от сжигания каменных углей, существенно отличается друг от друга, даже в пределах одного золоотвала [2]. Кроме этого, применение зол в качестве сырья при получении керамического кирпича неизбежно ведет к ухудшению технологических свойств изделий [3]. Это является главной причиной столь малого использования предприятиями зол ТЭС в производстве строительных материалов.

В связи с этим, актуальным является изучение методов модификации алюмосиликатных зольных отходов

с целью улучшения их характеристик и особенностей использования в производстве строительных керамических изделий.

Целью нашей работы было изучение структуры и фазового состава модифицированного некондиционного сырья и влияние его на свойства строительных керамических изделий.

Исследуемые сырьевые материалы представлены золой от сжигания каменных углей на ГРЭС-2 г. Томска и глиной Верхового месторождения Томской области. Химический состав сырья представлен в табл. 1.

Из табл. 1 видно, что содержание оксида алюминия 12,1 % в глине характеризует её, как кислую ( $\text{Al}_2\text{O}_3 - < 14 \%$ ). Содержащиеся в ней  $\text{CaO}$  и  $\text{MgO}$  в количестве 5,9 и 3,0 % скорее всего находятся в виде карбонатных соединений. При указанном количественном сочетании оксида алюминия, характеризующего сырье по огнеупорности, и плавней – оксидов магния, кальция и железа можно классифицировать сырье, как легкоплавкое.

Высокое содержание в золе  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (22,4 %) и  $\text{SiO}_2$  (61,8 %) может служить причиной кристаллизации мулитоподобных соединений. Потери при прокаливании менее 5 % говорят о малом количестве остаточного топлива, что минимизирует процессы усадки изделий при обжиге.

Таблица 1.

Химический состав сырьевых материалов.

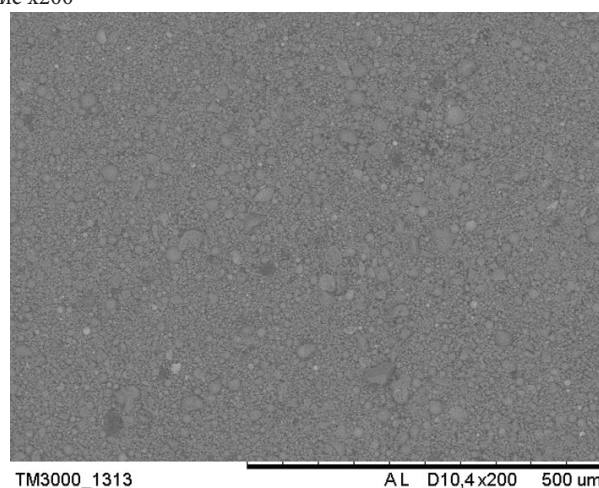
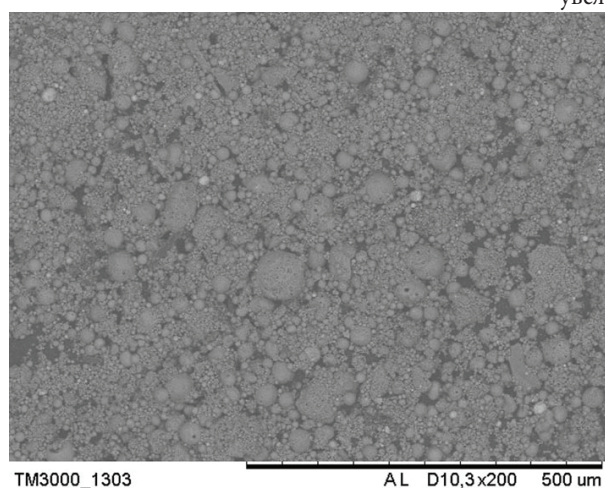
Наименование	Содержание оксидов, масс. %							
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	R <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	п.п.п.
Глина	64,80	12,10	4,53	5,90	3,08	2,97	0,70	5,92
Зола	61,80	22,40	3,95	3,00	1,81	1,34	1,25	4,45

Таблица 2.

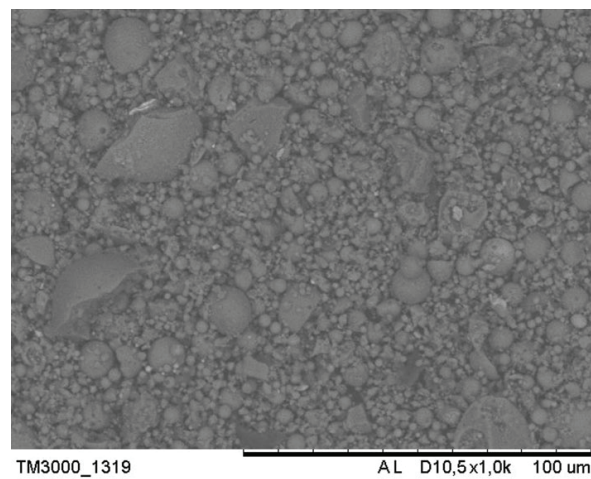
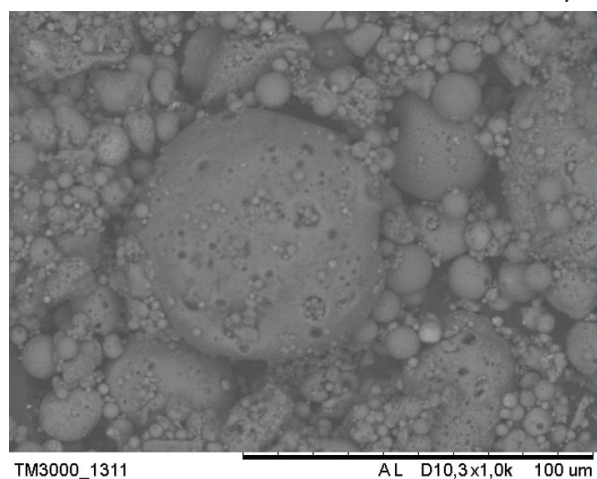
Гранулометрический состав ЗШО в зависимости от времени помола.

№ п/п	Время помола, ч	Содержание частиц, %, фракции, мкм					
		<3	3-5	5-7	7-10	10-14	>14
1	4	84,1	6,9	3,0	2,2	1,5	2,3
2	8	86,3	7,2	2,5	1,9	1,0	1,1
3	12	92,1	3,4	1,9	1,5	0,8	0,3
4	16	93,1	2,7	2,0	1,3	0,7	0,2
5	20	93,2	2,6	2,0	1,3	0,7	0,2
6	24	93,4	2,5	1,9	1,3	0,7	0,2

увеличение x200



увеличение x1000



(a)

(б)

Рис. 1. Микрофотографии золы; (а) зола до помола, (б) зола после помола.

Ранее полученные результаты [4] показали, что одним из методов модификации золошлаковых отходов является помол.

Пластическое деформирование при измельчении приводит к изменению кристаллической структуры кварца. При этом его реакционная способность резко возрастает, а также уменьшается температура термической диссоциации, что может привести к снижению температуры образования основных минералов, характерных для керамических изделий.

Использование мельниц, в которых механический импульс от мелющего тела подводится одновременным сочетанием удара, давления и сдвига является наиболее эффективным [5]. К такому типу мельниц относится барабанная шаровая. В лабораторных условиях были определены оптимальные режимы помола в шаровой мельнице (табл. 2).

Из табл. 2 стоит отметить, что при использовании лабораторной шаровой мельницы, время помола должно быть не более 12 часов, т.к. при дальнейшем помоле гранулометрический состав золы практически не меняется. Это объясняется обратными процессами конгломерации – слипанием частиц под действием адгезионных сил, а также высокой прочности монокристаллических частиц малых размеров [6].

Полученный золный порошок исследовался на сканирующем электронном микроскопе ТМ3000 при увеличении  $\times 200$  и  $\times 1000$ . Микроструктура золы показана на рис. 1.

На микрофотографиях, представленных на рис. 1, показана структура и характер частиц алюмосиликатного сырья до помола и после. Для томской золы характерно преобладание сферических частиц правильной формы с закрытой и открытой пористостью размером менее 10 мкм, а также малое содержание крупных пористых включений неправильной формы. После помола (рис. 1 (б)), в основном, происходит осколочное разрушение крупных включений с образованием пылевидных частиц. Сферы правильной формы, представляющие собой, кварцсодержащие соединения, не изменяются в размерах за счет своей высокой твердости. Структура становится более равномерной и плотной, что способствует повышению реакционной способности при спекании керамики.

Термические исследования сырья проводились на термоанализаторе SDT Q600 при скорости подъема тем-

пературы 20 град/мин, в интервале 20–1100 °С. Результаты термического анализа представлены в графическом виде на рис. 2.

Из рис. 2 видно, что глина Верхового месторождения характеризуется 4 эндоэффектами и двумя экзоэффектами. Эндоэффект в температурном интервале 30–150 °С связан с удалением адсорбированной влаги и межпакетной воды из структуры глинистых минералов. Эффект 500 °С – дегидратация гидрослюда. При 575 °С происходит полиморфное превращение кварца. В интервале 620–750 °С – потеря гидроксильных групп кристаллической решеткой монтмориллонита и разрушение ее, а также распад карбонатных включений. Экзотермический эффект при температуре 355 °С связан с окислением органических веществ. 910 °С – перекристаллизация аморфных продуктов разложения и образование новых минералов.

При термической обработке золы в интервале 40–200 °С происходит потеря воды, адсорбированной развитой поверхностью частиц. Разложение карбонатов наблюдается при температуре 697 °С. Выгорание остаточного топлива – 500–700 °С. Характер интенсивности и потеря массы при этом свидетельствует о количестве несгоревших остатков, представляющих собой частицы угля, а также коксовые и полукоксовые остатки. Относительно небольшой экзотермический эффект с максимумом 933,9 °С отражает кристаллизацию муллитоподобных соединений в алюмосиликатной фазе.

Рентгеноструктурный анализ золы после помола и глины, проводился на дифрактометре ДРОН-4-07. Результаты РФА представлены на рис. 3.

Рентгенофазовый анализ показал, что томская глина представлена фазами кварца, иллита, биотита и кальцита. Данное сырье можно отнести к группе гидрослюдисто-монтмориллонитовых глин. В золе, кроме кварца, определяется четко выраженная фаза муллита, которая может служить в дальнейшем, при спекании керамического черепка, центром начала кристаллизации муллитоподобных соединений, придающих прочностные характеристики готовым изделиям.

Для определения влияния модифицированной золы на свойства сырца и керамических изделий был проведен ряд экспериментов. Лабораторные образцы керамического кирпича готовились методом полусухого прессования с добавлением золы в шихту в количестве 50 %.

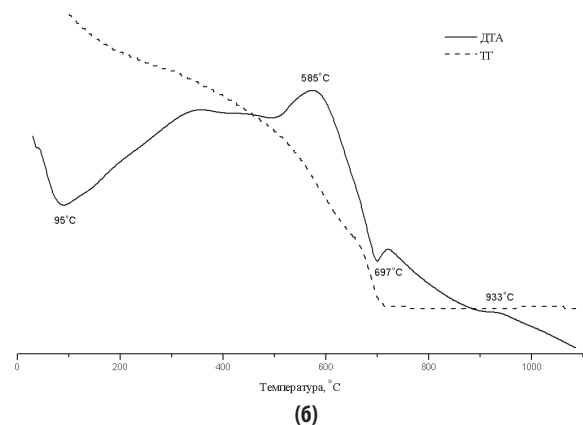
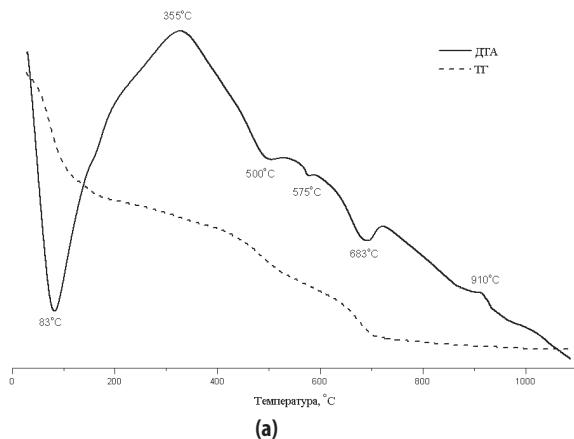


Рис. 2. Кривые ДТА и ТГ сырья; (а) глина, (б) зола ТЭС.



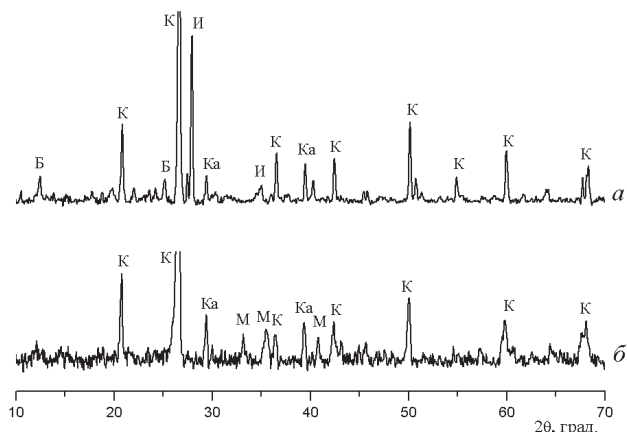


Рис. 3. Рентгенограммы сырья: (а) глина, (б) зола ТЭС.

К – кварц, Б – биотит, Ка – кальцит, И – иллит, М – муллит.

Образцы формовались и обжигались в муфельной печи при температуре 950–1000 °С. В результате эксперимента установлено, что при использовании молотой золы возрастает прочность сырца на 30 % по сравнению с образцами из немолотого сырья. Воздушная усадка уменьшается на 30 %, огневая – на 50 %. Водопоглощение готовых керамических образцов понижается на 20 %. При повышении температуры обжига до 1000 °С свойства изделий практически не меняются, что позволяет говорить о завершенности основных процессов фазообразования при температуре 950 °С.

Проведенный анализ золошлаковых отходов ТЭС показал, что одним из методов повышения качества некондиционного сырья является модифицирование с помощью помола в мельницах для которых характерно сочетание действий сил удара, давления и сдвига на мелющий материал. В частности к таким мельницам относятся – барабанные шаровые.

На основе физико-химического анализа томской золы можно сделать вывод, что модифицированный зольный порошок может способствовать интенсивному образованию муллитоподобных соединений при совместном обжиге с глиной. Стоит отметить, что температура кристаллизации муллита, согласно анализу ДТА, составляет 933 °С, т.е. для получения, например, рядового керамического кирпича, достаточно температуры обжига не более 950–960 °С, что подтверждается экспериментальными исследованиями.

Малое содержание в золе горючих остатков, а также большое содержание микродисперсных частиц менее 3 мкм способствует получению изделий, с пониженной

пористостью, что положительно сказывается на водопоглощении и морозостойкости изделий. Введение в шихту модифицированной золы, служащей отоштителем для глин, приводит к уменьшению усадочной деформации керамического изделия, а также расширяет интервал спекания.

Таким образом, модифицирование золошлаковых отходов ТЭС помолем, является перспективным способом повышения качества некондиционного сырья для применения его в производстве керамического кирпича. Введение его в шихту в разном соотношении позволит регулировать технологические свойства как сырца, так и готового керамического кирпича. Массовое использование зол ТЭС может снизить экологическую нагрузку на окружающую среду, а также уменьшить финансовые затраты ТЭС, направленные на утилизацию зол.

## Литература

1. N.K. Skripnikova, I.Y. Yuriev. Vestnik of TSUAB. **2**, 245 (2013) (in Russian) [Н.К. Скрипникова, И.Ю. Юрьев. Вестник ТГАСУ. **2**, 245 (2013)].
2. L.I. Dvorkin, O.L. Dvorkin. Building materials from the waste industry. Moscow: Feniks. 368 (2007), (in Russian) [Л.И. Дворкин, О.Л. Дворкин. Строительные материалы из отходов промышленности. М.: Феникс. 368 (2007)].
3. E.I. Putilin, V.S. Tsvetkov. Overview of domestic and foreign experience in the application of waste from the combustion of solid fuels for thermal power plants. Moscow: Soyuzdornii. 60 (2003), (in Russian) [Е.И. Путилин, В.С. Цветков. Обзорная информация отечественного и зарубежного опыта применения отходов от сжигания твердого топлива на ТЭС. М.: Союздорнии. (2003), 60 с.]
4. N.K. Skripnikova, I.Y. Yuriev. Topical issues of the day. **5**, 84 (2011) (in Russian) [Н.К. Скрипникова, И.Ю. Юрьев. Актуальные проблемы современности. **5**, 84 (2011)].
5. V.Y. Prokofiev, N.E. Gordina. Glass and ceramics. **2**, 29 (2012) (in Russian) [В.Ю. Прокофьев, Н.Е. Гордина. Стекло и керамика. **2**, 29 (2012)].
6. V.S. Bakunov, E.S. Lukin. Glass and ceramics. **11**, 21 (2008) (in Russian) [В.С. Бакунов, Е.С. Лукин. Стекло и керамика. **11**, 21 (2008)].